

DE19835913

Patent number: DE19835913
Publication date: 2000-02-10
Inventor: BLUM RAINER (DE); KELLER PETER (DE); BINDER HORST (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- **international:** **C08F299/00; C08F299/06; C08G18/32; C08G18/67; C09D175/16; C08F299/00; C08G18/00; C09D175/14;**
(IPC1-7): C08J5/00; C08G83/00; C08F222/16; C09D187/00; C09J133/04; C09J175/04
- **european:** C08F299/00; C08F299/06B; C08G18/32A2; C08G18/67B; C08G18/67B4; C09D175/16
Application number: DE19981035913 19980807
Priority number(s): DE19981035913 19980807

Also published as:

WO0008081 (A1)
EP1100836 (A1)
CA2339735 (A1)

Report a data error here

Abstract of DE19835913

The invention relates to radiation-hardening and/or heat-hardening substances and preparations with an oligomer or polymer basic structure, comprising at least one terminal or lateral vinyl ether group (a) and at least one group (b) that is different from said vinyl ether groups (a) and co-reacts with said groups (a), whereby, on average, at least one vinyl ether group (a) and one co-reactive group (b) are present for each oligomer or polymer molecule. The invention also relates to preparations containing the inventive material and to the uses of said preparation in or as a binder for liquid enamelling systems, coating powders, or as or in adhesives, casting agents and impregnating agents for electronics or electro-technics and for the production of shaped bodies.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 35 913 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 35 913.6
㉔ Anmeldetag: 7. 8. 1998
㉕ Offenlegungstag: 10. 2. 2000

⑤ Int. Cl. 7:
C 08 G 83/00
C 08 F 222/16
C 09 D 187/00
C 09 J 175/04
C 09 J 133/04
// C 08 J 5/00

DE 198 35 913 A 1

㉑ **Anmelder:**
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ **Vertreter:**
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

㉓ **Erfinder:**
Blum, Rainer, 67069 Ludwigshafen, DE; Keller,
Peter, 66583 Spiesen-Elversberg, DE; Binder, Horst,
68623 Lampertheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch härtbare Stoffe und Zubereitungen**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Bindemittel für durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch härtbare Stoffe mit einer oligomeren oder polymeren Grundstruktur, die jeweils end- und/oder seitenständig mindestens eine Vinylethergruppe a) und mindestens eine von den Vinylethergruppen a) verschiedene, mit den Gruppen a) coreaktive Gruppe b) aufweisen, wobei im Durchschnitt mindestens eine Vinylethergruppe a) und eine coreaktive Gruppe b) pro Oligomer- oder Polymermolekül vorhanden sind. Die Erfindung betrifft auch Zubereitungen, die den erfindungsgemäßen Stoff enthalten und Verwendungen der Zubereitung als oder in einem Bindemittel für flüssige Lacksysteme, für Pulverlacke, als oder in Klebstoffen, Gieß- und Tränkmitteln für die Elektronik und/oder Elektrotechnik und für die Herstellung von Formkörpern.

DE 198 35 913 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch härtbare Stoffe und Zubereitungen sowie deren erfindungsgemäße Verwendungen.

- 5 Ausgangspunkt für die vorliegende Erfindung waren Überlegungen auf dem Gebiet von unter UV-Licht härtbaren Lacken für die Anwendung in flüssiger Form und Pulverlacke. Solche Lacksysteme gewinnen aus Gründen der Lösungsmittelsparung immer mehr Einsatzgebiete. Ein Hauptproblem bei bekannten UV-Lacken ist jedoch die Inhibierung der Härtung an der Lackoberfläche durch Luftsauerstoff. Diese Inhibierung muß durch Lampen mit sehr hoher Energiedichte und einer Beschleunigung der Härtung durch Amincoinitiatoren überspielt werden. Diese Amine sind häufig die
- 10 Ursache für Geruchsbelästigungen.

- Bei UV-Pulverlacken ergeben sich zusätzlich weitere Probleme aus den widersprüchlichen Forderungen nach guter Blockfestigkeit der Pulver bei der Lagerung und gutem Verlauf des geschmolzenen Lackfilms. Für gute Blockfestigkeit sollten Glasübergangstemperatur und Schmelzpunkt möglichst hoch sein, für guten Verlauf und die Anwendung auf thermosensiblen Substraten aber möglichst niedrig, um eine Härtungsreaktion vor der Ausbildung einer optimalen Oberflächen
- 15 chenglätte und eine Schädigung des Substrates zu vermeiden. Ebenfalls zur Verbesserung der Oberflächenenglätte sollte die Schmelze eine niedrige Viskosität aufweisen und die Reaktion erst nach einer Verzögerung einsetzen. Diese Vorstellungen lassen sich mit Pulverlacken, deren Härtung auf einer der bekannten thermisch aktivierten Reaktionen zwischen Harz und Härter, z. B. Polyepoxidharz und Dicarbonsäurehärtter beruhen, nur schwer realisieren, weil gleichzeitig mit dem Schmelzvorgang schon eine viskositäts erhöhende Reaktion einsetzt. Bei strahlenhärtbaren Pulverlacken hingegen
- 20 sollte eine Trennung von Aufschmelzvorgang und Vernetzung möglich sein. Zur Erfüllung dieses Erfordernisses sind im Stand der Technik verschiedene Ansätze bekannt geworden.

- Die US-A-4,129,488 und US-A-4,163,810 offenbaren UV-härtbare Pulverlacke mit speziellen räumlichen Anordnungen ethylenisch ungesättigter Polymere. Dabei besteht das Bindemittel aus einem Epoxid-Polyester-Polymer, bei dem das Epoxid-Addukt in der Weise räumlich angeordnet wird, daß es mittels einer linearen Polymerkette in räumlicher
- 25 Entfernung von dem Polyesteraddukt angeordnet ist. Das Polymer enthält zusätzlich einen chemisch gebundenen Fotoinitiator.

- In der EP-A 0 650 978, EP-A 0 650 979 und EP-A 0 650 985 werden Copolymerisate offenbart, deren wesentlicher Bestandteil ein verhältnismäßig hoher Anteil der Monomeren mit dem Strukturelement der Methacrylsäure ist, und die als Bindemittel für mit UV-Licht härtbare Pulverlacke verwendbar sind. Die Copolymerisate zeichnen sich durch eine
- 30 relativ enge Molekulargewichtsverteilung aus.

- Durch die EP-A 0 410 242 sind Bindemittel für UV-härtbare Pulverlacke bekannt, die aus Polyurethanen bestehen, die bestimmte (Meth)acryloylgruppen aufweisen, ohne Vernetzkomponente oder Peroxide vernetzt werden können und daher lagerstabil sind. Für die Vernetzung mittels UV-Bestrahlung ist die Zugabe von Fotoinitiatoren erforderlich.

- Des weiteren ist durch die EP-A 0 636 669 ein durch UV-Licht härtbares Bindemittel für Pulverlacke bekannt, das aus ungesättigten Polymeren besteht, die Cyclopentadien enthalten können, und einem Vernetzungsmittel, das Vinylether-,
- 35 Vinylester- oder (Meth)acrylgruppen aufweist.

Die WO-A-93/25596 offenbart Polyacrylate als Decklacke für Automobile, die auf unterschiedlichste Art mit Doppelbindungen funktionalisiert sind.

- In der DE-A-42 26 520 werden flüssige Zusammensetzungen offenbart, die aus ungesättigtem Polymer in Form ungesättigter Polyester und Verbindungen besteht, die (Meth)acryloylgruppen und/oder Vinylethergruppen enthalten. Diese
- 40 Zusammensetzungen können sowohl mittels Radikalbildern als auch durch Strahlenhärtung vernetzt und als Bindemittel für Lacke verwendet werden. Bei der Vernetzung durch UV-Strahlung ist es erforderlich, Fotoinitiatoren hinzuzufügen.

- Bei den UV-Lacken gemäß dem genannten Stand der Technik ergeben sich Probleme aus der Notwendigkeit, für eine hohe Lichtempfindlichkeit und zur Überspielung der bekannten Sauerstoffinhibierung der Oberfläche zusätzlich Co-
- 45 initiatoren, in der Regel Amine, einzusetzen. Die Spaltprodukte dieser Fotoinitiatoren verbleiben in den gehärteten Lackierungen und sind Ursache von Geruchsbelästigungen.

- Des weiteren ist durch die EP-A-0 322 808 ein Stand der Technik bekannt geworden, der ein flüssiges, durch energiereiche Strahlung härtbares Bindemittel offenbart, das aus einer Mischung einer ethylenisch ungesättigten Polyester-Komponente, die auch ein ethylenisch ungesättigtes Polyester-Oligomeres enthalten kann, und einer nicht polymerisier-
- 50 ten Vinylether-Komponente besteht. Dabei wird die Vinylether-Komponente so ausgewählt, daß sie im Durchschnitt zumindest zwei Vinylether-Gruppen pro Molekül der Vinylether-Komponente enthält, die mit den ethylenischen Doppelbindungen der Polyester-Komponente reagieren können.

- Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Stoffe und Zubereitungen bereitzustellen, bei deren Einsatz in durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch härtbaren Lacksystemen
- 55 keine Sauerstoffinhibierung der Lackoberfläche auftritt, so daß auf die Verwendung von geruchsbelästigenden Aminen und anderen Coinitiatoren verzichtet werden kann, und die außerdem einer breiteren Anwendung zugeführt werden können.

- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Stoffe mit einer oligomeren oder polymeren Grundstruktur gelöst, die jeweils end- und/oder seitenständig mindestens eine Vinylethergruppe a) und mindestens eine von den Vinylethergruppen
- 60 a) verschiedene, mit den Gruppen a) coreaktive, bevorzugt copolymerisierbare Gruppe b) aufweisen, wobei im Durchschnitt mindestens eine Vinylethergruppe a) und eine coreaktive Gruppe b) pro Oligomer- oder Polymermolekül vorhanden sind.

- Lacksysteme, die solche Stoffe aufweisen, zeigen in überraschender Weise eine hohe UV-Reaktivität und keine Sauerstoffinhibierung der Oberfläche bei der Härtung an Luft. Dies hat den Vorteil, daß auf die Verwendung von Aminen und anderen Coinitiatoren verzichtet werden kann.
- 65

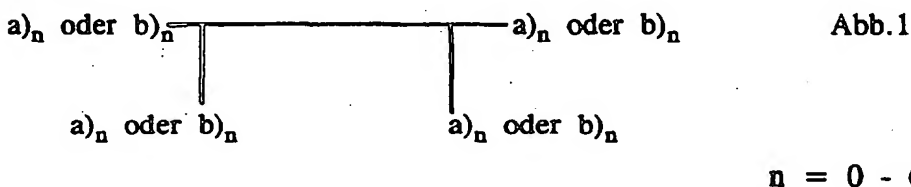
Auch die Härtung zu einem B-Zustand, d. h. einem teilgehärtetem Zustand, bei dem die Härtung unterbrochen ist und später wieder gestartet werden kann, ist möglich.

Zu erwähnen ist im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Stoffen das dem Fachmann an sich bekannte Pro-

blem, daß bei dem üblichen, unter statistischen Reaktionsbedingungen stattfindenden Polymeraufbau bzw. bei polymeranaloger Funktionalisierung auch Polymermoleküle gebildet werden können, die nur in der einen Art, z. B. mit den Vinylothergruppen a) oder überhaupt nicht funktionalisiert sind. Da solche weniger oder überhaupt nicht funktionalisierten polymeren Grundstrukturen die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere beeinträchtigen können, ist es bevorzugt, das Herstellungsverfahren so zu steuern, daß möglichst geringe Anteile solcher weniger oder überhaupt nicht funktionalisierten polymeren Grundstrukturen entstehen. Geeignete Methoden hierfür sind dem Polymerfachmann bekannt. Dazu gehört u. a. die Verwendung von Überschüssen unter späterer Wiederabtrennung nicht umgesetzter Stoffe oder gegebenenfalls der Verbleib des Überschusses im fertigen Lackbindemittel. Es hat sich gezeigt, daß eventuell dennoch verbleibende Restanteile den erfindungsgemäßen Erfolg beim Einsatz der beanspruchten Stoffe im wesentlichen nicht beeinträchtigen.

Zurückgeführt wird die bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe in durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch härtbaren Lacksystemen zu beobachtende überragend hohe UV-Reaktivität ohne Auftreten einer Sauerstoffinhibierung der Oberfläche auf die Tatsache, daß bei den erfindungsgemäßen Stoffen durch Funktionalisierung der polymeren Grundstruktur eine Selbstvernetzung stattfinden kann, während im Stand der Technik Zusammensetzungen von Stoffgemischen vorliegen, die erst untereinander vernetzt werden müssen.

Das schematische Strukturprinzip der erfindungsgemäßen Stoffe kann wie nachfolgend dargestellt veranschaulicht werden:



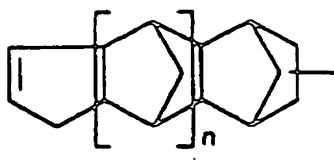
Gemäß dem dargestellten Strukturprinzip können die funktionellen Gruppen a) und b) an der gleichen Stelle und/oder verschiedenen Stellen mit der oligomeren oder polymeren Grundstruktur verknüpft sein, sowie diese beliebig terminieren. Die funktionellen Gruppen a) und b) können auch an der gleichen Gruppe mehr als einmal vorhanden sein. So können z. B. an einer terminalen NH_2 -Gruppe zwei Glycidylmethacrylate reagieren oder an einer terminalen Epoxidgruppe ein Molekül Ethanolamindivinylother. Des weiteren können polymere Grundstrukturen, die seiten- oder endständig an der gleichen Stelle mehrere OH-Gruppen aufweisen, vinyliert werden. Der Wert für n liegt dabei zwischen 0 und 6, bevorzugt liegt er bei 1 oder 2.

Die oligomere oder polymere Grundstruktur kann durch C-C-Verknüpfungen gebildet sein, die Doppel- und/oder Dreifachbindungen aufweisen und/oder ausgewählt sind aus Ester-, Ether-, Urethan-, Amid-, Imid-, Imidazol-, Keton-, Sulfid-, Sulfon-, Acetal-, Harnstoff-, Carbonat- und Siloxanverknüpfungen.

Des weiteren kann die oligomere oder polymere Grundstruktur linear, verzweigt, ringförmig oder dendrimer aufgebaut sein.

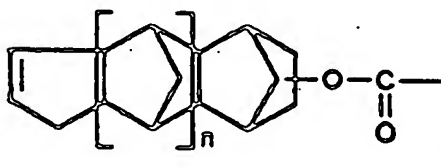
Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Stoffe durch polymeranaloge Umsetzung von funktionellen Polymeren mit Verbindungen, die funktionelle Gruppen a) oder b) und mindestens eine weitere Gruppe aufweisen, die mit den funktionellen Gruppen der oligomeren oder polymeren Grundstruktur reagieren können, erhalten.

Als coreaktive, vorzugsweise copolymerisierbare funktionelle Gruppe b) kommen insbesondere Maleinat-, Fumarat-, Itaconat-, (Meth)acrylat-, Allyl-, Epoxid-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Vinylaryl- und Cinnamatgruppen und/oder bevorzugt Struktureinheiten der allgemeinen Formel I in Betracht.



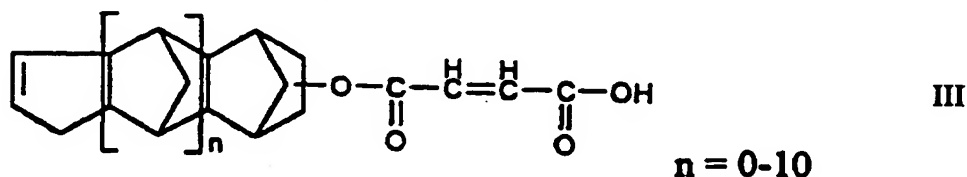
Bei der Verwendung von Struktureinheiten der allgemeinen Formel I als funktionelle Gruppe b) zeichnen sich die Lacksysteme bei der Herstellung durch eine geringe Empfindlichkeit gegen Wärme und eine trotzdem gute Einbrennhärtbarkeit unter Luftsauerstoff, kurze Härungszeiten bei kombinierter Anwendung von Wärme, UV-Licht, bei Pulverlacken durch eine gute Blockfestigkeit der Pulver bei der Lagerung und eine sehr gute Oberflächenglätte der daraus erhaltenen Lackierungen aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die Struktureinheiten der allgemeinen Formel I in den coreaktiven Gruppen b) in Form von Estern des (Oligo)-dihydrodicyclopentadienols mit mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren der allgemeinen Formel II eingebaut sein.



Eine wichtige erfindungsgemäße Polymerklasse stellen die Epoxidharze dar. Als Grundstrukturen eignen sich mehrfach epoxyfunktionelle polymere, oligomere oder monomere Verbindungen, z. B. vom Typ der Bisphenol-A-Epoxidver-

bindungen oder vom Typ der Bisphenol-A-Epoxidharze, durch Reaktion mit Verbindungen, die mit Epoxidgruppen reaktiv sind. Die Epoxidgruppen können funktionalisiert werden mit Verbindungen, die Vinylethergruppen a) und damit coreaktive Gruppen b) und mindestens eine weitere Gruppe aufweisen, die mit Epoxiden reagieren kann. Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen dieser Art sind die Produkte aus partiellen Umsetzungen von an sich bekannten kommerziellen Epoxidharzen mit (Meth)-acrylsäure und/oder Verbindungen gemäß der nachfolgend angegebenen allgemeinen Formel III und einer Aminovinylverbindung, wie Aminobutylvinylether oder Diethanolamindivinylether oder die Umsetzungsprodukte von Polyacrylaten mit copolymer eingebautem Glycidyl(meth)-acrylat mit solchen Verbindungen oder die Umsetzungsprodukte von Polyurethanharzen, die unter Mitverwendung von hydroxyfunktionellen Epoxidverbindungen, z. B. Glycid(2,3-Epoxypropanol-1), mit solchen Verbindungen erhalten werden.



Polyurethanharze stellen eine weitere wichtige erfindungsgemäße Polymerklasse dar, die durch Umsetzung von mehrfach funktionellen Isocyanatverbindungen mit Acrylaten und Vinylverbindungen, Hydroxy- oder Aminoacrylaten und Hydroxy- oder Aminovinylaten, gegebenenfalls unter Mitverwendung von weiteren, mit Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen, wie Hydroxyverbindungen, erhalten werden.

Als Isocyanatverbindungen können handelsübliche und an sich bekannte Verbindungen verwendet werden, wie z. B. Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-Methylen-di(phenylisocyanat) (MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HMDI), weitere C₂-C₁₂-Alkylendiisocyanate, weitere C₂-C₁₂-Cycloalkylendiisocyanate, Naphthalindiisocyanate, weitere Alkarylendiisocyanate, wie Phenylendiisocyanate, Diphenylendiisocyanate sowie die verschiedenen Stellungs-isomeren dieser Verbindungen. Außerdem kommen die von diesen Isocyanaten abgeleiteten, höher isocyanatfunktionellen Biuretisierungs- und Isocyanuratisierungsprodukte, wie die über Urethdiongruppen trimerisierten bzw. oligomerisierten Isocyanate, und die aus den einfachen oben genannten Isocyanaten durch Dimerisierung bzw. Oligomerisierung mit Aminen oder Wasser erhältlichen höheren Isocyanate in Frage.

Von besonderer Bedeutung sind Polyisocyanate, die Disocyanuratgruppen aufweisen. Hier sind besonders die Trimerisierungsprodukte der oben genannten Diisocyanate zu erwähnen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittel werden die genannten Isocyanate oder Mischungen dieser Isocyanate mit solchen Verbindungen umgesetzt, die mit den Isocyanaten reaktiv sind und neben den mit Isocyanaten reaktiven Gruppen des weiteren die Gruppen a) und b) aufweisen. Es können auch solche mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen mitverwendet werden, die die Gruppen a) oder b) nicht aufweisen. Die mit den Isocyanaten umzusetzenden Verbindungen können einfach oder mehrfach mit Isocyanaten reaktiv, linear, verzweigt, aromatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, heterocyclisch und/oder beliebig substituiert sein. Als Beispiele werden C₁-C₂₀-Hydroxyalkylvinylether, wie Hydroxyethylmonovinylether, Hydroxybutylmonovinylether, Cyclohexandimethanolmonovinylether, Hexandiolmonovinylether, Ethylenglykolmonovinylether, Propylenglykolmonovinylether und Polyalkylenglykolmonovinylether sowie Diethanolamindivinylether, Aminopropylvinylether, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl(meth)-acrylester, wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxybutylacrylat sowie Polyalkylenglykolmonoacrylate, Allylalkohol, Dihydrodicyclopentadienol, Hydroxylgruppen aufweisende Addukte von Dicyclopentadienol (DCPD) an Glykole gemäß dem weiter unter angegebenen allgemeinen Formelschema V, Ethylenglykol, Polyethylenglykole, Propylenglykol, Polypropylenglykole, Butandiolisomere, Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, ungesättigte Hydroxylverbindungen, wie Allylalkohol, teilveretherte polyfunktionelle Hydroxylverbindungen, z. B. Trimethylolethanmonoallylether, Trimethylolethandiallylether, Trimethylolpropanmonoallylether, Trimethylolpropaniallylether, Pentaerythritmonoallylether, Pentaerythritdiallylether, Alkyldiole, wie Buten-2-diol-1,4 und oxalkylierte Alkyldiole, bevorzugt ethoxyliertes und propoxyliertes Buten-2-diol-1,4 mit einem Alkoxylierungsgrad von 1 bis 10 Alkylenoxid pro Mol Buten-2-diol-1,4, genannt.

Die Auswahl und Kombination der jeweils gewünschten Ausgangsverbindungen hängt von den gewünschten Eigenschaften der daraus herzustellenden Stoffe ab. Die Einstellung eines gewünschten Molekulargewichts und gegebenenfalls der Viskosität kann durch Mitverwendung monofunktioneller Verbindungen erfolgen. Die vorgenannten Maßnahmen sowie die Auswahl einer geeigneten Polymerisationstechnik ggf. unter Mitverwendung von Lösungsmitteln und die Steuerung der Polymerisation durch Katalysatoren sind dem Fachmann aufgrund seines Fachwissens möglich.

Der Begriff Polyurethane soll im Rahmen dieser Erfindung auch solche Verbindungen umfassen, deren Hauptkette nicht nur über Urethanverbindungen verknüpft ist, sondern auch solche Verbindungen, die Ester- oder Etherkettenglieder aufweisen, d. h. die Polyesterurethane und Polyetherurethane.

Gesättigte und ungesättigte Polyesterharze, die erfindungsgemäß mit Gruppen a) und b) funktionalisiert sind, stellen eine weitere wichtige Polymerklasse für die erfindungsgemäßen Bindemittel dar. Zum Aufbau der Polyesterharze kommen dabei die üblichen und bekannten Carbonsäuren mit > 2 Carboxylgruppen und/oder deren Anhydride und/oder deren Ester und Hydroxylverbindungen mit > 2 OH-Gruppen in Frage. Es können auch monofunktionelle Verbindungen mitverwendet werden, um z. B. das Molekulargewicht der Polykondensate zu regulieren.

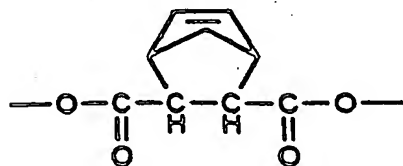
Als Carbonsäurekomponenten kommen z. B. α,β-ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, gesättigte aliphatische Carbonsäuren bzw. deren Anhydride, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, natürliche Fettsäuren und polymerisierte natürliche Fettsäuren, wie Leinölfettsäure, Dimer- und Polymerleinölfettsäure, Rizinusöl, Rizinusölfettsäure, gesättigte cycloaliphatische Carbonsäuren bzw. deren Anhydride, wie Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Norbornendicarbonsäure, aromatische Carbonsäuren bzw. deren Anhydride, wie Phthalsäure in ih-

ren Isomerformen, auch Tri- und Tetracarbonsäuren bzw. deren Anhydride, wie Trimellithsäure, Pyromellithsäure, mit Allylalkohol teilveresterte Polycarbonsäuren, z. B. Trimellithsäuremonoallylester oder Pyromellithsäurediallylester in Frage, wobei Benzophenoncarbonsäuren von besonderer Bedeutung sind, weil über diese copolymer UV-Licht-anregbare Strukturen eingebaut werden können.

Als Hydroxylkomponenten kommen z. B. ggf. alkoxylierte, mindestens zweiwertige aliphatische und/oder cycloaliphatische Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Butandiolisomere, Hexandiol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, OH-polyfunktionelle Polymere, wie hydroxylgruppenmodifizierte Polybutadiene oder hydroxylgruppentragende Polyurethanprepolymere, Glycerin, Mono- und Diglyceride von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, insbesondere Monoglyceride von Leinöl oder Sonnenblumenöl in Frage. Des weiteren kommen auch ungesättigte Alkohole in Frage, wie mit Allylalkohol (teil-)veresterte polyfunktionelle Hydroxylverbindungen, z. B. Trimethylolethanmonoallylether, Trimethylolethandiallylether, Trimethylolpropanmonoallylether, Trimethylolpropaniallylether, Pentaerythritmonoallylether, Pentaerythritdiallylether, Buten-2-diol-1,4 und alkoxyliertes Buten-2-diol-1,4.

Wenn zur Regulation des Molekulargewichtes monofunktionelle Stoffe eingesetzt werden, sind dies bevorzugt monofunktionelle Alkohole, wie Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Decanol, Isodecanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol oder Allylalkohol. Unter den Begriff Polyester im Sinne der vorliegenden Erfindung fallen auch Polykondensate, die neben den Estergruppen Amid- und/oder Imidgruppen aufweisen, wie sie durch Mitverwendung von Aminoverbindungen erhalten werden. Solcherart modifizierte Polyester sind z. B. durch die DE-A-157 00 273 und DE-A-172 00 323 bekannt. Diese Polyesteramide oder Polyesterimide können besondere Anforderungen, z. B. bezüglich der Wärmestandfestigkeit, der Chemikalienbeständigkeit, der Härte und Kratzfestigkeit häufig besser erfüllen als reine Polyester.

An die Doppelbindungen der verwendeten ungesättigten Polyester kann auch DCPD angelagert werden, wodurch es ermöglicht wird, Endomethylen-tetrahydrophthalsäurestrukturen gemäß der allgemeinen Formel IV einzubauen.



IV

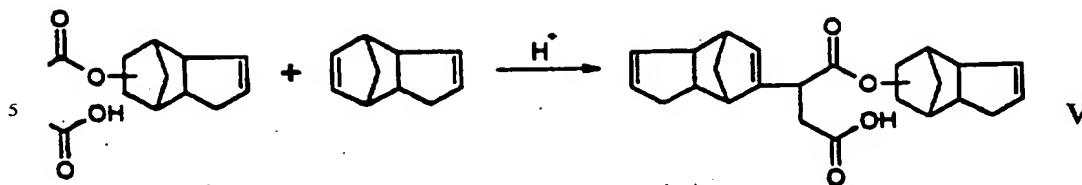
Diese Endomethylen-tetrahydrophthalsäurestrukturen können an den kettenständigen Doppelbindungen der Polyester und/oder an terminalen Doppelbindungen, wie sie z. B. über Stoffe gemäß der allgemeinen Formel III eingeführt werden, vorhanden sein.

Das Einführen von erfindungsgemäßen Gruppen a) und b) kann durch Cokondensation und/oder durch polymeranaloge Umsetzungen an Polyestern mit funktionellen Gruppen erfolgen. Beispiele für Cokondensationen sind die Mitverwendung von Trimethylolpropan-di- und -monoallylether, Pentaerythrit-di- und -monoallylether, Buten-2-diol-1,4, alkoxyliertes Buten-2-diol-1,4 und Allylalkohol.

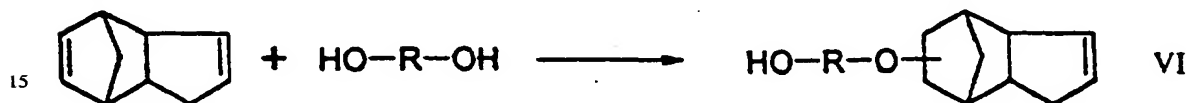
Beispiele für polymeranaloge Umsetzungen an Polyestern mit funktionellen Gruppen sind z. B. Additionen an unvollständig kondensierte lineare und/oder verzweigte prepolymeren Polyesterharze, die sowohl freie Hydroxylgruppen als auch noch freie OH-Gruppen aufweisen. Diese können an den Carboxylgruppen mit ungesättigten Glycidylverbindungen und Vinylethern umgesetzt werden. Bevorzugt werden zunächst die freien Carboxylgruppen mit ungesättigten Glycidylverbindungen umgesetzt, um einer sauer katalysierten Polymerisation der Vinylether vorzubeugen. Geeignete ungesättigte Glycidylverbindungen sind z. B. Glycidyl(meth-)acrylat, Undecensäureglycidylester, (Meth-)acrylierungsprodukte polyfunktioneller Epoxidharze und/oder Allylglycidether, wobei bevorzugt Glycidyl(meth-)acrylat addiert wird. Im Anschluß an diese Umsetzungen werden dann die Hydroxylgruppen mit Diisocyanaten und Hydroxyvinylethern umgesetzt.

Bevorzugt ist es aber zunächst, Diisocyanate mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität, z. B. Isophorondiiisocyanat, mit einer halbäquivalenten Menge von Hydroxyvinylethern umzusetzen und diese Umsetzungsprodukte dann mit den prepolymeren Polyestern zur Reaktion zu bringen. Bei den genannten Reaktionen können hydroxylfunktionelle Acrylate zusätzlich zu den Hydroxyvinylethern mitverwendet werden. Rein hydroxylfunktionelle prepolymeren Polyester können auf die zuletzt beschriebene Weise auch mit Hydroxyvinylethern und hydroxylfunktionellen Verbindungen, die Gruppen b) aufweisen, z. B. Hydroxyalkyl(meth-)acrylaten oder Allylalkohol umgesetzt werden. Die Einführung von Gruppen gemäß der allgemeinen Formel I ist auf diese Weise durch Mitverwendung von kommerziell verfügbarem Dihydrodicyclopentadienol ebenfalls möglich. Bevorzugt ist es aber, Gruppen gemäß der allgemeinen Formel I über die Cokondensation der Halbesten von Maleinsäure mit Dihydrodicyclopentadienol gemäß der allgemeinen Formel III in Polyester einzuführen. Diese Halbesten sind in einer glatten Reaktion aus Maleinsäureanhydrid (MSA), Wasser und Dicyclopentadien (DCPD) bzw. durch eine direkte Addition von DCPD an MSA erhältlich. Weiter ist es möglich, DCPD direkt an andere Säuren und/oder saure Polyester zu addieren. Diese Reaktionen verlaufen aber meist schlechter und bedürfen der Katalyse z. B. mit BF_3 -Etherat.

Weiter ist es z. B. aus US-A-5,252,682 bekannt, daß bei der Reaktion von DCPD und MSA Nebenreaktionen gemäß dem Formelschema V untergeordnet stattfinden können. Diese Nebenprodukte dienen ebenfalls der Einführung von Strukturen gemäß der allgemeinen Formel I.



Hydroxyfunktionelle Verbindungen zur Einführung von Gruppen gemäß der allgemeinen Formel I sind Dihydrodicyclopentadienylalkohol und bevorzugt die kostengünstig unter saurer Katalyse zugänglichen Addukte aus DCPD an Glykole gemäß dem Formelschema VI.



Polyacrylatharze, die erfindungsgemäß mit Gruppen a) und b) funktionalisiert sind, stellen eine weitere wichtige erfindungsgemäße Polymerklasse dar und werden durch Copolymerisation von Acrylestern, ggf. mit weiteren copolymerisierbaren Verbindungen, erhalten.

Eine bevorzugte Methode zur Herstellung von Polyacrylaten ist die lösungsmittelfreie, radikalische Substanzpolymerisation im gerührten Reaktor, ggf. unter Druck oder besonders bevorzugt in kontinuierlichen Durchlaufreaktoren bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der gebildeten Polymeren, bevorzugt oberhalb 140°C.

Bei dieser Methode erhält man Polyacrylate mit niedrigem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung, was insbesondere bei Pulverlacken wegen des daraus resultierenden engeren Schmelzbereichs und der niedrigeren Schmelzviskosität sehr erwünscht ist. Weiter entfällt bei der Substanzpolymerisation die Notwendigkeit zur Entfernung eines Hilfslösungsmittels, und es ist möglich, Pigmente und Lackhilfsmittel direkt in die Schmelze einzuarbeiten. Die erfindungsgemäßen Polyacrylatharze können aber auch in Lösungsmitteln hergestellt werden.

Als Komponenten zum Aufbau von Polyacrylatharzen sind beispielsweise die bekannten Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Alkoholen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen geeignet, wie z. B. Methyl(meth-)acrylat, Ethyl(meth-)acrylat, Propyl(meth-)acrylat, Isopropyl(meth-)acrylat, n-Butyl(meth-)acrylat, Isobutyl(meth-)acrylat, tert.-Butyl(meth-)acrylat, Amyl(meth-)acrylat, Isoamyl(meth-)acrylat, Hexyl(meth-)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth-)acrylat, Decyl(meth-)acrylat, Undecyl(meth-)acrylat, Dodecyl(meth-)acrylat, Tridecyl(meth-)acrylat, Cyclohexyl(meth-)acrylat, Methylcyclohexyl(meth-)acrylat, Benzyl(meth-)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth-)acrylat, Furfuryl(meth-)acrylat und die Ester der 3-Phenylacrylsäure und deren verschiedenen Isomerieformen, wie Methylcinnamat, Ethylcinnamat, Butylcinnamat, Benzylcinnamat, Cyclohexylcinnamat, Isoamylcinnamat, Tetrahydrofurfurylcinnamat, Furfurylcinnamat, Acrylamid, Methacrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, 3-Phenylacrylsäure, Hydroxyalkyl(meth-)acrylate, wie Ethylglykolmono(meth-)acrylat, Butylglykolmono(meth-)acrylate, Hexandiolmono(meth-)acrylat, Glycolether(meth-)acrylate, wie Methoxyethylglykolmono(meth-)acrylat, Ethoxyethylglykolmono(meth-)acrylat, Butoxyethylglykolmono(meth-)acrylat, Phenylglykolmono(meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino(meth-)acrylate, wie 2-Aminoethyl(meth-)acrylat.

Als weitere Komponenten kommen radikalisch copolymerisierbare Monomere, wie Styrol, 1-Methylstyrol, 4-tert.-Butylstyrol, 2-Chlorstyrol, Vinylester von Fettsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylether von Alkanolen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Vinylisobutylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylalkylketone, Diene, wie Butadien und Isopren sowie Ester der Malein- und Crotonsäure in Frage. Geeignete Monomere sind auch cyclische Vinylverbindungen, wie Vinylpyridin, 2-Methyl-1-Vinylimidazol, 1-Vinylimidazol, 5-Vinylpyrrolidon und N-Vinylpyrrolidon. Auch allylisch ungesättigte Monomere können eingesetzt werden, wie z. B. Allylalkohol, Allylalkylester, Monoallylphthalat und Allylphthalat. Auch Acrolein und Methacrolein und polymerisierbare Isocyanate kommen in Frage.

Der Einbau der Vinylethergruppen a) und der coreaktiven Gruppen b) kann durch Copolymerisation bei der Herstellung der Polyacrylate oder bevorzugt durch anschließende polymeranaloge Umsetzung erfolgen. Gut polymerisierbare Verbindungen, die zusätzlich mit Vinylethern reaktiv sind, sind z. B. copolymerisierbare Epoxidverbindungen, wie Glycidyl(meth-)acrylat oder Dihydrodicyclopentadienol(meth-)acrylat, Dihydrodicyclopentadienylethacrylat und Dihydrodicyclopentadienylcinnamat. Die Epoxidgruppen von copolymerisiertem Glycidyl(meth-)acrylat können direkt nach einem kationischen Mechanismus mit Vinylethern polymerisieren, sind aber auch Anker-Gruppen für polymeranaloge Funktionalisierungsreaktionen der Polymeren, z. B. zur Einführung von acrylischen Doppelbindungen durch Umsetzung mit (Meth-)acrylsäure und/oder zur Einführung von Vinylethergruppen durch Umsetzung mit Aminovinyletherverbindungen, wie z. B. Diethanolamindivinylether.

Dihydrodicyclopentadienylgruppen von copolymerisierten Dihydrodicyclopentadienylverbindungen können durch Starten unter UV-Bestrahlung und/oder thermisch mit radikalliefernden Verbindungen direkt mit Vinylethergruppen copolymerisieren bzw. vernetzen.

Grundsätzlich beschränkt sich die Erfindung nicht auf die genannten Polymerklassen. Es kann von Vorteil sein, Mischungen verschiedener Polymerklassen zu verwenden. Besonders bevorzugt sind dabei Mischungen aus relativ weich und elastisch eingestellten, für sich allein keine blockfesten Pulver bildenden Polyurethanharzen oder Polyacrylatharzen mit harten, gut blockfesten Polyesterharzen.

Die genannten verschiedenen Methoden der Funktionalisierung können in beliebiger Kombination in einheitlichen polymeren Vorstufen oder Mischungen unterschiedlicher polymerer Vorstufen durchgeführt werden. So steht eine Art Baukastensystem zur Verfügung, das es erlaubt, die Eigenschaften der Pulverlacke an unterschiedlichste Anforderungen an-

zupassen.

Die erfindungsgemäßen Stoffe können auch mit weiteren, mit den Vinylethergruppen a) und/oder den damit coreaktiven Gruppen b) reaktiven und bevorzugt festen Verbindungen gemischt werden, wie z. B. ungesättigten, bevorzugt teilkristallinen Polyestern, monomeren und/oder polymeren Acrylaten, Vinylestern, Vinylethern, Allylestern und Allylethern, z. B. Polyesteracrylaten, Polyetheracrylaten, Polyurethanacrylaten und Polyurethanvinylethern. Auch in solchen Mischungen wird die störende Sauerstoffinhibierung der Oberfläche in vorteilhafter Weise unterdrückt.

Die erfindungsgemäßen Stoffe können copolymer eingebaute Fotoinitiatoren aufweisen, wie sie weiter unten näher erläutert sind.

Die Erfindung betrifft auch Zubereitungen, die den erfindungsgemäßen Stoff enthalten. Dabei kann die erfindungsgemäße Zubereitung zumindest eine Verbindung enthalten, die thermisch oder unter energiereicher Strahlung Radikale und/oder Kationen zur Verfügung stellt.

Die Erfindung betrifft auch Verwendungen der erfindungsgemäßen Zubereitung. Dazu zählt die Verwendung als oder in einem Bindemittel für flüssige Lacksysteme, mit oder ohne Verwendung von Lösungsmitteln, Lackdispersionen oder Pulverlacken.

Solche Lacksysteme sind bei Einsatz der erfindungsgemäßen Zubereitungen mit einer überraschend hohen Reaktivität vernetzbar und zeigen auch ohne Coinitiatoren keine Sauerstoffinhibierung der Oberfläche. Weiter sind sie mit thermisch radikalliefernden Verbindungen durch Einbrennen härtbar.

Die Härtung erfolgt bei den genannten Lacksystemen mit üblichen Photoinitiatoren vom Norrish I oder II-Typ oder mit Katalysatoren, die thermisch Radikale liefern, wie Peroxiden, Azostartern oder C-C-labilen Verbindungen, wie z. B. solche von Pinakol-Typ. Des weiteren sind Kombinationen, die Malein- und/oder Fumarsäuregruppen aufweisen, in vielen Fällen in lacküblichen Schichtdicken durch Einbrennen an Luft härtbar.

Besonders bevorzugt sind als Fotoinitiatoren copolymer gebundene Fotoinitiatoren. Als copolymere Fotoinitiatoren können z. B. copolymerisierbare Abkömmlinge des Benzophenons und Verbindungen, die aus der EP-A-486 897, DE-A-38 20 463, DE-A-40 07 318 bekannt sind und insbesondere solche Verbindungen umfassen, die von aromatischen oder teilaromatischen Ketonen abgeleitet sind und Thioxanthonstrukturen aufweisen, verwendet werden. Auch durch Addition von z. B. Hydroxybenzophenon an copolymerisierte Epoxidverbindungen, wie z. B. Glycidyl(meth-)acrylat, können copolymere Fotoinitiatoren eingebaut werden. Insbesondere Polymere, die z. B. copolymer gebundene Benzophenongruppen aufweisen, sind mit hoher Empfindlichkeit UV vernetzbar. Diese Reaktivität wird weiter erhöht, wenn gleichzeitig Struktureinheiten der allgemeinen Formel I als funktionelle Gruppe b) vorhanden sind.

Wenn die die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthaltenden Lacksysteme außerdem Verbindungen aufweisen, die thermisch oder unter energiereicher Strahlung Radikale und/oder Kationen zur Verfügung stellen, kann die Härtung rein thermisch, z. B. durch Einbrennen an Luft und/oder durch energiereiche Strahlung mit Startern, wie Peroxiden, Azostartern oder C-Clabilen Verbindungen erfolgen.

Solche Lacksysteme können zur Beschichtung und/oder Lackierung verschiedenster Oberflächen verwendet werden. Die Oberflächen können ganz allgemein flächige oder geformte sowie faser- oder partikelartige Substrate aus beliebigen Materialien, wie Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Silizium und anderes mehr sein. Die Auswahl der zu kombinierenden polymeren Grundstruktur sowie der coreaktiven Gruppen b) für das Bindemittel des jeweiligen Pulverlacks erfolgt entsprechend den Ansprüchen der vorgesehenen Verwendung so, daß die fertigen Lackbeschichtungen den gestellten Anforderungen genügen. Dabei sind die Grundprinzipien bei der Auswahl der polymeren Grundstruktur und den coreaktiven Gruppen b) der zugrundeliegenden Monomere zur Einstellung der Basiseigenschaften der Lacke dem Polymer-Chemiker und dem Fachmann bekannt.

Die an die fertigen Lackbeschichtungen gestellten Anforderungen können recht unterschiedlich sein. Z. B. werden für klare Decklacke von Metallic-Lackierungen bei Automobilen höchste Vergilbungs- und Witterungsbeständigkeit, Kratzfestigkeit und Glanzhaltung bei hoher Härte gefordert.

Bei einem coil-coat-Lack, d. h. einem Lack mit dem Blechbahnen lackiert, dann aufgewickelt und später unter Verformung weiterverarbeitet werden, kommt es auf höchste Elastizität und Haftung an. Auch der Preis der Monomere kann ein Auswahlkriterium sein, wenn für bestimmte Anwendungen keine hohe Qualität der Lackierungen, dafür aber ein niedriger Preis gefordert wird.

So kann z. B. die Härte, die Glasübergangstemperatur und die Erweichungstemperatur der Polymeren durch höhere Anteile an "harten" Monomeren, wie z. B. Styrol oder den (Meth-)acrylaten von C1 bis C3-Alkoholen, erhöht werden, während z. B. Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder Tridecylacrylat als "weiche" Monomere diese Eigenschaften erniedrigen, dafür aber die Elastizität verbessern. Untergeordnete Anteile an (Meth-)acrylsäure oder (Meth-)acrylamid verbessern die Haftung.

Die Einflüsse des Molekulargewichts und die Molekulargewichtsverteilung, die Steuerung der Polymerisation durch Regler, Temperaturführung und Katalysatorauswahl sind grundsätzlich bekannt.

Monomere, die außer der Doppelbindung weitere funktionelle Gruppen tragen, können auch für eine zusätzliche thermisch aktivierbare Vernetzungsreaktion verwendet werden. In der Regel werden sie aber in untergeordneten Mengen eingesetzt und verbessern dann z. B. die Haftung, die elektrostatische Aufladbarkeit, das Fließverhalten der Lacke und die Oberflächenglätte. Abkömmlinge der 3-Phenylacrylsäuren verbessern weiter als eingebaute Stabilisatoren die Witterungsbeständigkeit der Lackierungen.

Die Lackzubereitungen können außerdem Pigmente und/oder übliche Lackhilfsmittel, wie Verlaufshilfsmittel, Entlüftungshilfsmittel, sonstige Netz- und Dispergiemittel, Farb- und Füllstoffe enthalten. Bei Lackpulvern sind auch wäßrige Dispersionen, sogenannte Powder-slurries, möglich, um die Pulverlacke einer Flüssigapplikation zugänglich zu machen.

Es sind auch wäßrige Dispersionen herstellbar, zum Beispiel durch (Teil-)Neutralisation von polymergebundenen Aminogruppen oder Dispergierung mit Hilfe von Schutzkolloiden. Dabei ist es vorteilhaft, einen pH-Wert von > 7 einzustellen, um eine sauer katalysierte Verseifung der Vinylether zu vermeiden.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitung als oder in Klebstoffen. Diese Klebstoffe können aus der Schmelze, als Flüssigsystem, als Lösung oder Dispersion in geeigneten Lösungsmitteln oder Was-

ser appliziert werden. Die Härtung kann auch hier thermisch und/oder mit energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Licht erfolgen.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann außerdem als Gieß- und Tränkmittel für die Elektronik und/oder Elektrotechnik verwendet werden. Dabei können die Zubereitungen aus der Schmelze als bei Raumtemperatur flüssige Systeme oder als Lösung oder Dispersionen in geeigneten Lösungsmitteln oder Wasser appliziert werden. Auch hier kann die Härtung thermisch und/oder mit energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Licht erfolgen.

Eine weitere erfindungsgemäße Verwendung betrifft die Herstellung von Formkörpern, die flächig geformte und/oder ungeordnet vorliegende faserige Verstärkungsmittel enthalten können. Solche Verstärkungsmittel können zum Beispiel Glasfasern und/oder sonstige Füll- und Verstärkungsstoffe sein. Außerdem können Pigmente enthalten sein.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden:

Beispiele

Beispiel 1

Polyurethan mit Vinylether- und Acrylatgruppen

In einem Rührkolben mit Zulaufgefäß und Rückflußkühler werden eingewogen

387 g Hexamethyldiisocyanat (2,3 Mol)
185 g Vinylcyclohexylether
1,50 g tert.-Butylkresol
0,75 g Hydrochinonmonomethylether
0,15 g Phenothiazin
0,6 g Dibutylzinndilaurat

Unter einem leichten Stickstoffstrom wird auf 80°C erwärmt und in einer Stunde eine gelöste Mischung von:

90 g Butandiol-1,4 (1 Mol)
174 g Hydroxyethylacrylat (1,5 Mol)
58 g 1,4-Butandiolmonovinylether (0,5 Mol)
30 g Trimethylolpropan (0,22 Mol)
50 g Vinylcyclohexylether (Lösemittel) zugetropft.

Es erfolgt eine exotherme Reaktion. Die Temperatur wird durch leichtes Kühlen bei 80 bis 90°C und nach Zulaufende noch eine weitere Stunde bei 80°C gehalten. Danach ist im IR-Spektrum kein Isocyanat mehr nachweisbar. Nach dem Abkühlen resultiert eine wachsartige, leicht gelbliche Substanz mit einem Schmelzpunkt von ca. 80°C.

Beispiel 2

Polyurethan mit Vinylether- und Acrylatgruppen

In einem Rührkolben mit Zulaufgefäß und Rückflußkühler werden eingewogen:

289 g Basonat HI 100 (trimerisiertes Hexamethyldiisocyanat mit 21,8% NCO)
111 g Vinylcyclohexylether
1 g tert.-Butylkresol
0,5 g Hydrochinonmonomethylether
0,1 g Phenothiazin
0,4 g Dibutylzinndilaurat (als Katalysator)

Unter einem leichten Stickstoffstrom wird auf 80°C erwärmt und in einer Stunde eine gelöste Mischung von:

11,4 g Butandiol-1,4 (0,125 Mol)
87 g Hydroxyethylacrylat (0,75 Mol)
58 g 1,4-Butandiolmonovinylether (0,5 Mol) zugetropft.

Es erfolgt eine exotherme Reaktion, die Temperatur wird durch leichtes Kühlen bei 80 bis 90°C und nach Zulaufende noch eine weitere Stunde bei 80°C gehalten. Danach ist im IR-Spektrum kein Isocyanat mehr nachweisbar. Nach dem Abkühlen resultiert eine klare, farblose Harzlösung.

Beispiel 3

Polyacrylat mit Aminovinylether- und Acrylatgruppen

In einem Rührkolben mit Zulaufgefäß und Rückflußkühler werden eingewogen:

DE 198 35 913 A 1

486 g Butylacetat, die Vorlage wird auf 85°C gebracht. Dann werden als Zulauf I:
 300 g Methylmethacrylat
 200 g Glycidylmethacrylat (1,41 Mol)
 300 g Butylacrylat
 200 g Ethylhexylacrylat und
 10 g Mercaptoethanol

5

in 90 Minuten und als Zulauf II:
 30 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) Wako-Starter V59, gelöst in
 190 g Butylacetat

10

in 120 Minuten zugegeben. Es wird bei 85°C 3 Stunden nachpolymerisiert, auf 50°C abgekühlt und

67,6 g Acrylsäure (0,94 Mol)

0,7 g tert.-Butylkresol

15

0,35 g Hydrochinonmonomethylether

0,07 g Phenothiazin und

0,7 g Dimethylaminopyridin

zugegeben und 8 Stunden bei 95 bis 100°C gerührt. Danach erhält man eine Harzlösung mit der Säurezahl 6,2. Diese Lösung wird auf 60°C abgekühlt und es werden:

20

74 g Diethanolamindivinylether (0,47 Mol)

in einer Stunde zugetropft. Es erfolgt eine leicht exotherme Reaktion. Nach weiteren 3 Stunden bei 80°C wird abgekühlt. Es resultiert eine viskose gelbliche Harzlösung.

25

Beispiel 4

Polyacrylat mit Aminovinylether- und Dihydrodicyclopentadienylgruppen

In einem Rührkolben mit Zulaufgefäß und Rückflußkühler werden eingewogen:

30

486 g Butylacetat, die Vorlage wird auf 85°C gebracht, dann werden als Zulauf I:

200 g Methylmethacrylat

106,5 g Glycidylmethacrylat (0,75 Mol)

300 g Butylacrylat

35

200 g Ethylhexylacrylat

100 g Dihydrodicyclopentadienylacrylat und

10 g Mercaptoethanol in 90 Minuten und als Zulauf II:

30 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) Wako-Starter V59, gelöst in:

180 g Butylacetat

40

in 120 Minuten zugegeben, es wird bei 85°C 3 Stunden nachpolymerisiert, auf 60°C abgekühlt und es werden

118 g Diethanolamindivinylether (0,75 Mol)

in einer Stunde unter einer leicht exothermen Reaktion zugetropft. Nach weiteren 3 Stunden bei 80°C resultiert eine viskose leicht gelbliche Harzlösung.

45

Beispiel 5

Polyacrylat mit Aminovinylether-, Acrylat und Dihydrodicyclopentadienylgruppen

50

In einem Rührkolben mit Zulaufgefäß und Rückflußkühler werden eingewogen:

486 g Butylacetat, die Vorlage wird auf 85°C gebracht, dann werden als Zulauf I:

200 g Methylmethacrylat

100 g Dihydrodicyclopentadienylacrylat

55

200 g Glycidylmethacrylat (1,41 Mol)

300 g Butylacrylat

200 g Ethylhexylacrylat und

10 g Mercaptoethanol

60

in 90 Minuten und als Zulauf II:

30 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) Wako-Starter V 59, gelöst in

180 g Butylacetat

in 120 Minuten zugegeben. Es wird bei 85°C 3 Stunden nachpolymerisiert, auf 50°C abgekühlt und

65

67,6 g Acrylsäure (0,94 Mol)

0,7 g tert.-Butylkresol

0,35 g Hydrochinonmonomethylether

0,07 g Phenothiazin und
0,7 g Dimethylaminopyridin

zugegeben und 8 Stunden bei 95 bis 100°C gerührt. Danach erhält man eine Harzlösung mit der Säurezahl 6,2. Diese Lösung wird auf 60°C abgekühlt und es werden

74 g Diethanolamindivinylether (0,47 Mol)
in einer Stunde zugetropft. Es erfolgt eine leicht exotherme Reaktion. Nach weiteren 3 Stunden bei 80°C wird abgekühlt. Es resultiert eine viskose gelbliche Harzlösung.

Vergleichsbeispiel 1

Vergleichsbeispiel Polyacrylat nur mit Acrylatgruppen

In einem Rührkolben mit Zulaufgefäß mit Rückflußkühler werden eingewogen:

486 g Butylacetat, die Vorlage wird auf 85°C gebracht, dann werden als Zulauf I
300 g Methylmethacrylat
200 g Glycidylmethacrylat (1,41 Mol)
300 g Butylacrylat
200 g Ethylhexylacrylat und
10 g Mercaptoethanol in 90 Minuten und als Zulauf II:
30 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) Wako-Starter V 59, gelöst in 180 g Butylacetat

in 120 Minuten zugegeben. Es wird bei 85°C 3 Stunden nachpolymerisiert, auf 50°C abgekühlt und

101 g Acrylsäure (1,39 Mol)
0,7 g tert.-Butylkresol
0,35 g Hydrochinonmonomethylether
0,07 g Phenothiazin und
0,7 g Dimethylaminopyridin

zugegeben und 8 Stunden bei 95 bis 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen erhält man eine klare viskose Harzlösung mit der Säurezahl 7,9.

Prüflacke

L1	100 g B1 + 50 g TEGDVE	+ 5 g BDMK	
L2	100 g B1 + 50 g HDA	+ 5 g BDMK	5
L3	100 g B2	+ 3 g BDMK	
L4	100 g B2 + 50 g TEGDVE	+ 5 g BDMK	10
L5	100 g B2 + 50 g HDA	+ 5 g BDMK	
			15
L6	156 g B3 (ca. 100 g Harzgehalt)	+ 3 g BDMK	
L7	156 g B3 (ca. 100 g Harzgehalt) + 50 g TEGDVE	+ 3 g BDMK	
L8	156 g B3 (ca. 100 g Harzgehalt) + 50 g HDA	+ 3 g BDMK	20
L9	156 g B4 (ca. 100 g Harzgehalt)	+ 3 g BDMK	
L10	156 g B4 (ca. 100 g Harzgehalt) + 50 g TEGDVE	+ 3 g BDMK	25
L11	156 g B4 (ca. 100 g Harzgehalt) + 50 g HDA	+ 3 g BDMK	
			30
L12	156 g B5 (ca. 100 g Harzgehalt)	+ 3 g BDMK	
L13	156 g B5 (ca. 100 g Harzgehalt) + 50 g TEGDVE	+ 3 g BDMK	35
L14	156 g B5 (ca. 100 g Harzgehalt) + 50 g HDA	+ 3 g BDMK	
			40
VL1	162 g VB1 (ca. 100 g Harzgehalt)	+ 3 g BDMK	
VL2	162 g VB1 (ca. 100 g Harzgehalt) + 50 g TEGDVE	+ 3 g BDMK	
VL3	162 g VB1 (ca. 100 g Harzgehalt) + 50 g HDA	+ 3 g BDMK	45
BDMK	= Benzildimethylketal (Fotoinitiator)		50
TEGDVE	= Triethylenglykoldivinylether		
HDA	= Hexandioldiacrylat		

Die Zubereitung der Prüflacke und die Herstellung der Prüftafeln erfolgten in einem gegen UV-Licht geschützten Labor. Die Bestandteile der Prüflacke wurden in Glasflaschen mit einem Rührspatel vorgemischt, diese Mischungen im Trockenschrank eine Stunde bei 50°C gelagert und wieder durchgerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur resultierten in allen Fällen klare viskose Lösungen. Die Lösungen wurden dann mit einer Rakel mit Spalthöhe 60 µm auf entfettete, blanke Stahlbleche aufgezogen. Die Bleche mit den Lösungen L6 bis L14 und VL1 bis VL3 wurden dann zur Entfernung des Lösemittels Butylacetat in einem Vakuumtrockenschrank bei 40°C über Nacht gelagert. Auf allen Prüftafeln befinden sich danach flüssige viskose Harzfilme. Unter einer UV-Licht-Quecksilberdampflampe mit einem Emissionsmaximum bei ca. 365 nm und einer Energieleistung von 19 mJ/cm² in Ebene der Belichtung wurden die Prüftafeln dann so lange bestrahlt, bis die Filme unter einem acetonefeuchten Wattebausch nach 10 Minuten noch ohne Angriff blieben. Wenn eine Oberflächeninhibierung der Filme zu beobachten war, wurde eine dann vorhandene, unvernetzte, acetone-lösliche Schicht zunächst abgewischt und die Quellbarkeit der darunter liegenden vernetzten Schicht beurteilt.

Lack**Befund nach UV-Bestrahlung**

5

L1 30s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung*

L2 60s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

10

L3 90s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

15

L4 30s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

L5 60s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

20

L6 90s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

L7 30s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

25

L8 60s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

L9 120s: acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

30

L10 30s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

L11 60s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

35

L12 30s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

L13 30s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

40

L14 30s : acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

45

VL1 300s: acetonbeständig unter klebriger Oberflächeninhibierung

VL2 240s: acetonbeständig, keine Oberflächeninhibierung

50

VL3 240s: acetonbeständig, unter klebfreier Oberflächeninhibierung

* Oberflächeninhibierung: unter einer dünnen klebrigen oder klebfreien
 55 Oberflächenschicht, die unvernetzt acetonlöslich bleibt, sind die Schich-
 ten acetonunlöslich.

Die Beispiele zeigen, daß bei erfindungsgemäßem Vorgehen außergewöhnlich hohe UV-Lichtempfindlichkeit erreicht
 und eine Sauerstoffinhibierung der Oberfläche vermieden wird.

60

Patentansprüche

65

1. Durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch härtbare Stoffe mit einer oligomeren oder polymeren Grund-
 struktur, die jeweils end- und/- oder seitenständig mindestens eine Vinylethergruppe a) und mindestens eine von den
 Vinylethergruppen a) verschiedene, mit den Gruppen a) coreaktive Gruppe b) aufweisen, wobei im Durchschnitt
 mindestens eine Vinylethergruppe a) und eine coreaktive Gruppe b) pro Oligomer- oder Polymermolekül vorhanden
 sind.

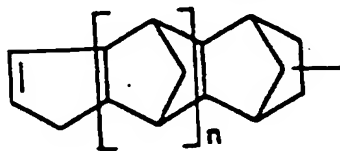
2. Stoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die coreaktiven Gruppen b) mit den Vinylethergruppen a)

copolymerisierbar sind.

3. Stoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere oder polymere Grundstruktur durch C-C-Verknüpfungen gebildet ist, die Doppel- und/oder Dreifachbindungen aufweisen und/oder ausgewählt sind aus Ester-, Ether-, Urethan-, Amid-, Imid-, Imidazol-, Keton-, Sulfid-, Sulfon-, Azetal-, Harnstoff-, Carbonat- und Siloxanverknüpfungen.

4. Stoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere oder polymere Grundstruktur linear, verzweigt, ringförmig oder dendrimer aufgebaut ist.

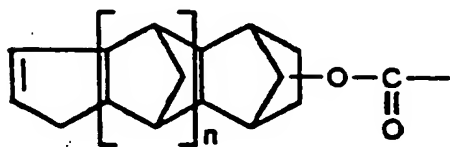
5. Stoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die coreaktiven Gruppen b) ausgewählt sind aus Maleinat-, Fumarat-, Itaconat-, (Meth)acrylat-, Allyl-, Epoxid-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Vinylaryl- und Cinnamatgruppen und/oder Struktureinheiten der allgemeinen Formel I aufweisen.



$n = 0-10$

I

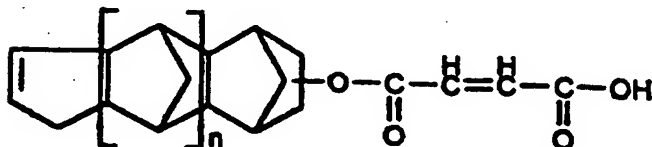
6. Stoffe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten der allgemeinen Formel I in den coreaktiven Gruppen b) in Form von Estern des (Oligo)-dihydrocyclopentadienols mit Mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren gemäß der allgemeinen Formel II eingebaut sind.



$n = 0-10$

II

7. Stoffe nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln I und II in den coreaktiven Gruppen b) in Form von (Oligo)-dihydrocyclopentadienolhalbestern der Maleinsäure und Fumarsäure gemäß der allgemeinen Formel III eingebaut sind und die Verbindung zur Grundstruktur über Ester- und/oder Amidgruppen hergestellt ist.



$n = 0-10$

III

8. Stoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie copolymer eingebaute Fotoinitiatoren aufweisen.

9. Zubereitung, die einen Stoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.

10. Zubereitung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie zumindest eine Verbindung enthält, die thermisch oder unter energiereicher Strahlung Radikale und/oder Kationen zur Verfügung stellt.

11. Verwendung der Zubereitung gemäß Anspruch 9 oder 10 als oder in einem Bindemittel für flüssige Lacksysteme, mit oder ohne Verwendung von Lösungsmitteln, oder Lackdispersionen.

12. Verwendung der Zubereitung gemäß Anspruch 9 oder 10 als oder in einem Bindemittel für Pulverlacke.

13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Pigmente und/oder lackübliche Hilfsmittel enthalten sind.

14. Verwendung der Zubereitung gemäß Anspruch 9 oder 10 als oder in Klebstoffen.

15. Verwendung der Zubereitung gemäß Anspruch 9 oder 10 als oder in Gieß- und Tränkmitteln für die Elektronik und/oder Elektrotechnik.

16. Verwendung der Zubereitung gemäß Anspruch 9 oder 10 für die Herstellung von Formkörpern.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)